

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДОРОДОСТОЙКОСТИ, МЕХАНИЧЕСКИХ И ТРИБОЛОГИЧЕСКИХ
СВОЙСТВ ЦИРКОНИЕВОГО СПЛАВА Э110 С ПОКРЫТИЕМ НИТРИДА ТИТАНА,
ОСАЖДЕННОГО МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ**

Э.М. Керимкулов

Научный руководитель: ассистент, Е.Б. Кашкаров

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: Theericfrost@mail.ru

**HYDROGEN RESISTANCE, MECHANICAL AND TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF ZIRCONIUM
ALLOY E110 WITH TITANIUM NITRIDE COATING DEPOSITED BY MAGNETRON
SPUTTERING**

E.M. Kerimkulov

Scientific Supervisor: assistant, E .B. Kashkarov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: Theericfrost@mail.ru

Abstract. *In this paper, the increase in hydrogen resistance, mechanical and tribological properties of E110 alloy samples by TiN protective coating deposition under high-temperature gas-phase hydrogenation at 350 ° C, 450 ° C and 900 ° C was shown. The crystalline structure, surface morphology and depth distribution of elements were analyzed by X-ray diffraction, optical microscopy and glow-discharge optical emission spectroscopy, respectively. The intensity of hydrogen absorption by TiN-coated E110 alloy increases with hydrogenation temperature. Hardness and Young's modulus of the TiN coatings slightly changed under hydrogenation up to 450 °C and dropped at 900 °C. No cracks or delaminations were observed on the surface of TiN-coated samples after hydrogenation up to 450 °C, however, the film was cracked after hydrogenation at 900 ° C. Evolution of friction coefficient of hydrogenated samples was shown.*

Введение. В настоящее время актуальна проблема защиты циркониевых сплавов (Э110, Э125, Э635 и др.), являющихся конструкционными материалами оболочек тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов), от деструктивного воздействия водорода в активных зонах водо-водяных и кипящих реакторов (ВВЭР и РБМК). Поглощенный циркониевыми сплавами водород, при достижении критической концентрации вызывает охрупчивание ТВЭЛа и последующее его разрушения. По техническим условиям не удается исключить проникновение водорода в изделия из циркониевых сплавов. Ввиду этого, разрабатываются различные технологии защиты сплавов от деструктивного воздействия водорода. Так, например, в работах [1, 2] приводятся нитридные и оксидные защитные покрытия. Одним из перспективных с точки зрения защитных свойств являются покрытия нитрида титана TiN. Покрытия TiN, осажденные методом магнетронного распыления, снижают интенсивность поглощения водорода циркониевыми сплавами и обладают высокой коррозионной и эрозионной стойкостью [3]. Таким образом, целью данной работы является исследование водородостойкости,

механических и трибологических свойств циркониевого сплава Э110 при наводороживании в диапазоне температур 350-900 °С.

Материалы и методы исследования. Для проведения экспериментов были подготовлены образцы из сплава Э110 размером 20×20×2 мм. Предварительно образцы были отшлифованы с помощью карбидкремниевой бумаги до средней высоты шероховатостей 60 нм, после чего были промыты в ацетоне. Нанесение покрытий осуществлялось на установке «Радуга-спектр» на кафедре общей физики ТПУ. Остаточное давление в камере составило 3×10^{-3} Па. Перед осаждением покрытия проводилась ионная очистка (Ar) низкоэнергетичным ионным источником при напряжении 1500 В в течение 5 мин. Основные параметры процесса магнетронного распыления: напряжение 380 В, ток 4 А, время напыления 30 мин. Анализ кривых поглощения водорода проводился на автоматизированном комплексе Gas Reaction Controller при температурах 350, 450 и 900 °С. С помощью металлографического микроскопа (МЕТАМ ЛВ-31) были получены изображения поверхностей образцов до и после наводороживания. При помощи высокотемпературного трибометра (PC-Operated High Temperature Tribometer THT-S-AX0000) было проанализировано изменение коэффициента трения. Твердость покрытий была определена по 10 индентациям при нагрузке 10 мН на нанотвердоме Nanotest 600 (Micro Materials, United Kingdom). Глубина индентации для всех измерений была меньше 1/10 толщины покрытия.

Описание результатов и обсуждение. Из анализа графиков сорбции водорода образцами (рис. 1) было показано, что скорость сорбции водорода циркониевым сплавом с покрытием TiN существенно ниже, чем исходным сплавом.

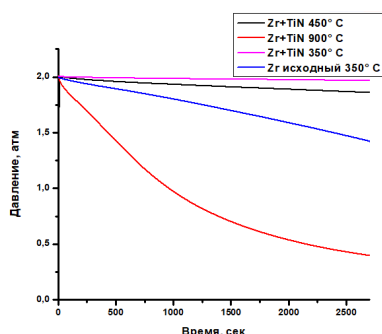


Рис. 1. График сорбции водорода образцами циркониевого сплава с покрытием TiN

С увеличением температуры наводороживания происходит увеличение интенсивность поглощения водорода в образцах циркониевого сплава с покрытием. При этом до температуры 450 °С интенсивность поглощения водорода меняется незначительно и имеет линейный вид. Однако, при температуре 900 °С интенсивность поглощения водорода резко возрастает, что связано с увеличением скорости диффузии водорода через покрытие и образованием трещин в покрытии.

Склонность покрытий TiN к растрескиванию при температуре 900 °С обусловлена различием термических коэффициентов расширения нитрида титана и циркония.

Твердость и модуль Юнга осажденного покрытия составили $28,7 \pm 1,1$ ГПа и 251 ± 9 ГПа, соответственно (рис. 2). После выдержки покрытий в среде водорода при температурах до 450 °С, твердость остается на уровне исходного покрытия, после чего резко снижается до 18 ± 3 ГПа при 900 °С, что может быть связано с увеличением размера зерна покрытия и появлением растягивающих напряжений. Модуль Юнга покрытия TiN постепенно возрастает до 272 ± 12 ГПа при увеличении температуры наводороживания до 450 °С, после чего также снижается до 244 ± 13 ГПа.

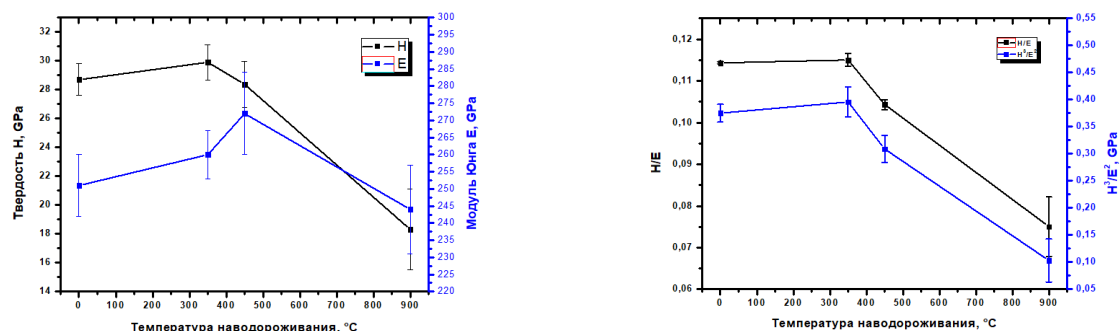


Рис. 2. Графики зависимости твердости и модуля Юнга защитных покрытий TiN от температуры наводороживания 350, 450 и 900 °C (первая точка – значение до наводороживания)

Коэффициент трения осажденного покрытия TiN составил 0,22, что в два раза меньше, чем коэффициент трения циркониевого сплава Э110. Стоит отметить, что низкий коэффициент трения покрытия может оказывать благоприятный эффект на трибологические свойства сплава при вибрациях оболочек ТВЭЛов о дистанцирующие решетки. Износостойкость покрытий возрастает с увеличением температуры наводороживания, что может быть связано с формированием переходной диффузионной области между покрытием и циркониевым сплавом.

Выводы. Было показано, что формирование покрытий TiN на поверхности циркониевого сплава Э110 приводит к снижению наводороживания сплава. Скорость поглощения водорода сплавом с покрытием возрастает с увеличением температуры наводороживания. Твердость покрытий с увеличением температуры наводороживания до 450 °C не изменяется и составляет примерно 28 ГПа, при этом модуль Юнга покрытий возрастает от 250 до 270 ГПа. Увеличение температуры наводороживания до 900 °C приводит к падению твердости и модуля Юнга покрытия, что может быть связано с увеличением размера зерна в покрытии и появлением растягивающих напряжений вследствие различия термических коэффициентов расширения циркониевого сплава и покрытия. Показано, что при высоких температурах (900 °C) осажденные методом магнетронного распыления покрытия TiN склонны к растрескиванию. Таким образом, для защиты циркониевого сплава при высоких (аварийных) температурах необходимо формирование промежуточного слоя для выравнивания коэффициента термического расширения, либо формирование более эластичных покрытий, в том числе покрытий TiN.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белоус В.А., Вьюгов П.Н., и др. Механические характеристики твэльных трубок из сплава Zr1Nb после осаждения ионно-плазменных покрытий // ВАНТ. 2013. №2. С. 140-143
2. Hiroki Hasuyama, Yukari Shima et al. Adhesive and corrosion-resistant zirconium oxide coatings on stainless steel prepared by ion beam assisted deposition // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. – 1997. – Vol. 127-128. – P. 827-831.
3. Мубояджян С.А., Луценко А.Н. и др. Исследование свойств нанослойных эрозионно-стойких покрытий на основе карбидов и нитридов металлов // ВИАМ. – 2011.